

07. 4. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月10日

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

出願番号
Application Number: 特願2003-106308
[ST. 10/C]: [JP2003-106308]

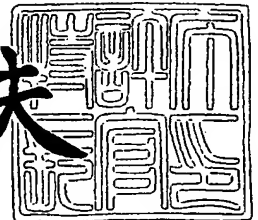
出願人
Applicant(s): 住友精化株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 189142

【提出日】 平成15年 4月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61F 5/44
A61L 15/60
C08L101/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内

【氏名】 谷口 貴保

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内

【氏名】 半田 昌良

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内

【氏名】 縄田 康博

【特許出願人】

【識別番号】 000195661

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1

【氏名又は名称】 住友精化株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 光雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100106231

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢野 正樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 204804

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701292

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸水性樹脂と、抗菌性金属を担持した多孔性物質からなる抗菌剤と、金属キレート剤と、を含有することを特徴とする吸水性樹脂組成物。

【請求項 2】 抗菌剤の含有量が、吸水性樹脂 100 重量部に対して、0.001～1 重量部である請求項 1 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 3】 抗菌剤中の抗菌性金属の含有量が、多孔性物質 100 重量部に対して、0.1～15 重量部である請求項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 4】 金属キレート剤の含有量が、吸水性樹脂 100 重量部に対して、0.01～10 重量部である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 5】 金属キレート剤が、アミノカルボン酸系金属キレート剤である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 6】 アミノカルボン酸系金属キレート剤が、エチレンジアミン 4 酢酸、ジエチレントリアミン 5 酢酸、トリエチレンテトラミン 6 酢酸、およびそれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物と、親水性繊維と、を含有する吸収体。

【請求項 8】 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、請求項 7 に記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、吸収性物品に好適に使用しうる吸水性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

吸収性物品は、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等をはじめ、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷材等の食品鮮度保持用材料、土壌用保水材等の農園芸用物品等の種々の分野で使用されている。

【0003】

中でも、衛生材料等において、体液、特に尿、血液、汗等を吸収した吸収性物品が、不快な臭いを発生することが問題となっている。これらの臭いは、皮膚および消化管に存在している細菌が、尿素、タンパク質等の体液の成分を分解する酵素を生産し、体液の成分が分解されることによって発生する腐敗臭であると考えられる。特に尿の場合、これらの腐敗臭の主成分は、アンモニア、トリメチルアミン等の含窒素化合物、硫化水素等の硫化物、メタンチオール類、アルデヒド類等とされている。

【0004】

これらの臭いの発生を抑制するために、活性炭、ゼオライト等の臭気成分吸着剤を混合した吸収体（例えば、特許文献1、2参照）、上記細菌を殺菌し、経時的な腐敗臭の増加を防ぐ、第4級アンモニウム塩等の殺菌剤と吸水性樹脂からなる吸水剤（例えば、特許文献3参照）等が提案されている。しかしながら、活性炭、ゼオライト等の臭気成分吸着剤を混合した吸収体は、体液成分が経時的に分解し、増加する腐敗臭に対して効果は十分でない。また、第4級アンモニウム塩等の殺菌剤と吸水性樹脂からなる吸水剤は、殺菌剤が、皮膚、粘膜と接触することによる炎症を引き起こす可能性があり、安全上好ましくない。

【0005】

そこで、銀、銅、亜鉛等の抗菌性金属を無機化合物に担持させた抗菌剤と吸水性樹脂とからなる組成物（例えば、特許文献4参照）が提案されている。

【0006】

ここで、抗菌性金属を無機化合物に担持させた抗菌剤は担体となる無機化合物の種類により抗菌性の発現方法が異なっており、大きく2つの種類に分けることができる。すなわち、抗菌性金属が徐放されて抗菌力が発現する溶出型と、抗菌

性金属が徐放されない非溶出型の2つの種類がある。溶出型の抗菌剤は、溶出した抗菌性金属が微生物の酵素活性阻害を起こすことにより抗菌性が発現される。しかしながら、溶出型の抗菌剤は、有機物が存在すると、徐放された抗菌性金属と有機物が塩を形成し、抗菌力は著しく低下してしまう。そのため、紙おむつ、生理用ナプキン等の体液を吸収する用途において溶出型の抗菌剤を使用する場合、その効果が低下する欠点があった。

【0007】**【特許文献1】**

特開 2001-37805 号公報

【特許文献2】

特表平 11-512946 号公報

【特許文献3】

特開 2000-79159 号公報

【特許文献4】

特表 2001-505237 号公報

【0008】**【発明が解決しようとしている課題】**

本発明の目的は、溶出型の抗菌剤を使用する場合において、有機物が存在しても、抗菌性金属の抗菌力を維持し、不快な臭気の発生を抑制することができる吸水性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は、吸水性樹脂と、抗菌性金属を担持した多孔性物質からなる抗菌剤と、金属キレート剤と、を含有することを特徴とする吸水性樹脂組成物に関する。

【0010】

本発明の吸水性樹脂組成物は、抗菌性金属を担持した多孔性物質からなる抗菌剤と金属キレート剤とを共存させているために、溶出された抗菌性金属が速やかに金属キレート剤と錯体を形成する。したがって、有機物が存在しても、溶出さ

れた抗菌性金属と有機物が塩を形成することなく抗菌性金属の抗菌力を維持することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる吸水性樹脂としては、例えば、アクリル酸塩重合体の架橋物、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体の加水分解生成物の架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコールの架橋物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物等が挙げられる。これらの中でも、大量の水を吸収することができ、多少の荷重をかけても吸収した水を分子内に保持することができる観点からアクリル酸塩重合体の架橋物が好適に用いられる。

【0012】

吸水性樹脂の製造方法としては、逆相懸濁重合法、水溶液重合法等の公知の方法が挙げられる。このような吸水性樹脂としては、アクリル酸塩重合体の架橋物として、住友精化株式会社の商品名；アクアキープ等の一般に市販されているものを用いることができる。

【0013】

一方、本発明に用いられる抗菌剤は、抗菌性金属を担持した多孔性物質からなる。

【0014】

抗菌性金属としては、例えば、銀、銅、亜鉛等が挙げられる。中でも、安全性、抗菌力に優れている観点から銀が好適に用いられる。

【0015】

多孔性物質としては、例えば、ゼオライト、シリカゲル、メタ珪酸アルミン酸マグネシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム（アパタイト）等が挙げられる。中でも、抗菌性金属を溶出しやすい観点から、ゼオライトが好適に用いられる。

【0016】

抗菌剤中の抗菌性金属の含有量は、多孔性物質 100 重量部に対して 0.1～1.5 重量部、好ましくは 0.5～1.0 重量部であることが望ましい。抗菌性金属の含有量が 0.1 重量部未満の場合、十分な抗菌力が得られないおそれがある。また、抗菌性金属の含有量が 1.5 重量部を超える場合、経済的でない。

【0017】

抗菌剤の製造方法としては、多孔性物質を水に懸濁させた後に、抗菌性金属の水溶液を添加し、抗菌性金属を多孔性物質に担持させる方法等が挙げられる。このような抗菌剤としては、シナネンゼオミック社の商品名；ゼオミック等の一般に市販されているものを用いることができる。

【0018】

抗菌剤の含有量は、吸水性樹脂 100 重量部に対して、0.001～1 重量部、好ましくは 0.01～0.5 重量部であることが望ましい。抗菌剤の含有量が 0.001 重量部未満の場合、十分な抗菌力が得られないおそれがある。また、抗菌剤の含有量が 1 重量部を超える場合、経済的でない。

【0019】

また、本発明に用いられる金属キレート剤としては、例えば、イミノ 2 酢酸、ヒドロキシエチルイミノ 2 酢酸、ニトリロ 3 酢酸、ニトリロ 3 プロピオン酸、エチレンジアミン 4 酢酸、ジエチレントリアミン 5 酢酸、トリエチレンテトラミン 6 酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン 4 酢酸、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール 4 酢酸、エチレンジアミン 2 プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン 3 酢酸、グリコールエーテルジアミン 4 酢酸、ジアミノプロパン 4 酢酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N-2 酢酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン-N, N, N', N'-4 酢酸およびそれらの塩等のアミノカルボン酸系金属キレート剤；ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸およびそれらの塩等のポリリン酸系金属キレート剤等が挙げられる。これらの中でも、抗菌性金属と錯体を形成しやすく、抗菌性金属の抗菌力を維持しやすい観点からアミノカルボン酸系金属キレート剤、とりわけ、エチレンジアミン 4 酢酸、ジエチレントリアミン 5 酢酸、トリエチレンテトラミン 6 酢

酸、およびその塩が好適に用いられる。なお、金属キレート剤を粉体で用いる場合、その粒子径は特に限定されないが、吸水性樹脂中に均一に混合できやすい観点から、全体の80重量%以上の粒子が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子径であることが好ましい。

【0020】

金属キレート剤の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部であることが望ましい。金属キレート剤の含有量が0.01重量部未満の場合、抗菌性金属の抗菌性を維持できないおそれがある。また、金属キレート剤の含有量が10重量部を超える場合、使用量に見合うだけの効果が発現されず、経済的でない。

【0021】

本発明の吸水性樹脂組成物は、吸水性樹脂と抗菌剤と金属キレート剤とを混合することにより得ることができる。吸水性樹脂と抗菌剤と金属キレート剤とを混合する方法としては、例えば、(イ)吸水性樹脂と抗菌剤と金属キレート剤とを、単に粉体混合する方法、(ロ)吸水性樹脂に抗菌剤の分散液と金属キレート剤の溶液とを添加して乾燥する方法、(ハ)吸水性樹脂を構成する重合前の単量体水溶液に抗菌剤と金属キレート剤とを添加して混合した後、単量体を重合させる方法、(ニ)吸水性樹脂の含水ゲル状物に抗菌剤と金属キレート剤とを添加して混合する方法、(ホ)吸水性樹脂を乾燥させている間または乾燥させた後に抗菌剤と金属キレート剤とを添加して混合する方法等が挙げられる。

【0022】

本発明の吸収体は、前記吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含有するものである。

【0023】

親水性繊維としては、例えば、セルロース繊維、人工セルロース繊維等が挙げられる。なお、親水性繊維には、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、疎水性を有する合成繊維が含有されていてもよい。

【0024】

好適な吸収体の態様としては、例えば、吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを均

一な組成となるように混合することによって得られた混合分散体、2枚の層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂組成物が挟まれたサンドイッチ構造体等が挙げられる。

【0025】

吸収体には、吸収体の形態保持性を高めるために、熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等の接着性バインダーを添加してもよい。

【0026】

本発明においては、前記吸収体を液体透過性シートと、液体不透過性シートとの間に保持することにより、吸収性物品とすることができる。

【0027】

液体透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の繊維からなる、エアスルー型、スパンボンド型、ケミカルボンド型、ニードルパンチ型等の不織布等が挙げられる。

【0028】

液体不透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。

【0029】

本発明の吸収性物品は、例えば、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等をはじめ、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷剤等の食品鮮度保持用材料、土壌用保水材等の農園芸用物品等に好適に用いられる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0031】

実施例 1

吸水性樹脂（住友精化株式会社の商品名；アクアキープSA60S）100gに、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム塩（粒子全体の85重量%が100μ

m以下) 0.1 g および銀-ゼオライト系抗菌剤 (シナネンゼオミック社の商品名; ゼオミック A J 10 D、銀の含有量: 2.7 重量%) 0.025 g を添加して十分に混合し、吸水性樹脂組成物 100.1 g を得た。

【0032】

実施例 2

吸水性樹脂 (住友精化株式会社の商品名; アクアキープ SA60S) 100 g を n-ヘプタン 400 ml に分散し、次いで、40 重量% ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム塩溶液 0.25 g を添加し、十分に混合した。その後、n-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂 100.1 g を得た。

【0033】

得られた吸水性樹脂に銀-ゼオライト系抗菌剤 (シナネンゼオミック社の商品名; ゼオミック A J 10 D、銀の含有量: 2.7 重量%) 0.025 g を添加して十分に混合し、吸水性樹脂組成物 100.1 g を得た。

【0034】

実施例 3

実施例 2 において、40 重量% ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム塩溶液の使用量を 2.5 g に変更した以外は実施例 2 と同様にして吸水性樹脂組成物 101.0 g を得た。

【0035】

実施例 4

実施例 2 において、40 重量% ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム塩溶液に代えて、40 重量% トリエチレンテトラミン 6 酢酸 6 ナトリウム塩溶液 (帝国化学産業株式会社の商品名; Clewat-TH) を用いた以外は実施例 2 と同様にして吸水性樹脂組成物 100.1 g を得た。

【0036】

実施例 5

実施例 1 において、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩 (粒子全体の 85 重量% が $100\ \mu\text{m}$ 以下) の使用量を 4 g に、銀-ゼオライト系抗菌剤 (シナネンゼオミック社の商品名; ゼオミック A J 10 D、銀の含有量: 2.7 重量%)

の使用量を 0.1 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして吸水性樹脂組成物 104.1 g を得た。

【0037】

実施例 6

実施例 1 において、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩（粒子全体の 85 重量%が $100\mu\text{m}$ 以下）の使用量を 2 g に、銀-ゼオライト系抗菌剤（シナネンゼオミック社の商品名；ゼオミック AJ10D、銀の含有量：2.7 重量%）の使用量を 0.4 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして吸水性樹脂組成物 102.4 g を得た。

【0038】

比較例 1

吸水性樹脂（住友精化株式会社の商品名；アクアキープ SA60S）100 g をそのまま用いた。

【0039】

比較例 2

実施例 1 において、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩を添加しない以外は、実施例 1 と同様にして吸水性樹脂組成物 100.0 g を得た。

【0040】

比較例 3

実施例 1 において、銀-ゼオライト系抗菌剤を添加しない以外は、実施例 1 と同様にして吸水性樹脂組成物 100.1 g を得た。

【0041】

実施例により得られた吸水性樹脂組成物および比較例により得られた吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物のアンモニア発生抑制試験および臭気官能試験を以下の方法により行った。

【0042】

(1) 吸収体の作製

吸水性樹脂組成物または吸水性樹脂 1 g と解砕パルプ 1 g をブレンドしたものを、空気抄造によって直径 5 cm のティッシュ上に形成させ、同じ大きさのティ

ツッシュ上に重ねた後、145 kPa の荷重を30秒間施して吸収体を作製した。

【0043】

(2) アンモニア発生抑制試験

蒸留水1 Lに尿素25 g、塩化ナトリウム9 g、硫酸マグネシウム（7水和物）0.6 g、乳酸カルシウム0.7 g、硫酸カリウム4 gおよび硫酸アンモニウム2.5 gを溶解して人工尿を調製した。また、ウレアーゼ（MERCK社製：タチナタ豆由来50%グリセリン溶液1000 U/ml）を、蒸留水にて1000倍に希釈してウレアーゼ液を調製した。

【0044】

上記方法により得られた吸収体を100 mlマイヤーフラスコに入れ、ウレアーゼ添加人工尿（上記人工尿30 gと上記ウレアーゼ液1 mlを混合して作製）を添加して吸収体を膨潤させた。ウレアーゼ添加人工尿を添加後、直ちにガス検知管（株式会社ガステックの商品名；アンモニア3D）を装着したゴム栓にて密封した。次いで、30℃で保存し、3、10および24時間後にガス検知管の読み値を記録した。結果を表1に示した。

【0045】

(3) 臭気官能試験

100 mlマイヤーフラスコに新鮮な尿50 mlを入れ、尿素0.25 g、使用済みおむつから採取したパルプ1 gを加え、溶液を24時間放置し発酵尿を作製した。次いで、新鮮尿と上記発酵尿を9：1（重量比）の割合で混合することにより試験液を調製した。（新鮮な尿は無菌なため、発酵尿を接種しないと十分な臭気が発生しない。）

【0046】

上記方法により得られた吸収体を250 mlガラス瓶に入れた後、上記試験液30 gを添加して吸収体を膨潤させた。試験液を添加後、直ちに密封し、40℃で24時間保存した。保存後、5人のパネラー（A～E）に、250 mlガラス瓶中の臭気を、規定基準の「6段階臭気強度表示法」に準じて下記の基準により判定してもらい、その平均値で評価した。結果を表2に示した。

【0047】

- 5: 強烈な臭い
 4: 強い臭い
 3: 楽に認識できる臭い
 2: 何の臭いか分かる弱い臭い
 1: やつと感知できる臭い
 0: 無臭

【0048】

【表1】

アンモニア発生抑制試験

	抗菌剤	金属 キレート剤	ガス検知管の読み値 (ppm・hr)		
			3時間後	10時間後	24時間後
実施例1	0.025	0.1	0	10	25
実施例2	0.025	0.1	0	10	25
実施例3	0.025	1.0	0	0	10
実施例4	0.025	0.1	0	10	25
実施例5	0.1	4.0	0	0	0
実施例6	0.4	2.0	0	0	0
比較例1	0	0	0	50	150
比較例2	0.025	0	0	30	100
比較例3	0	0.1	0	50	150

【0049】

【表 2】

臭気官能試験

	抗菌剤	金属 キレート剤	評価					
			A	B	C	D	E	平均
実施例 1	0.025	0.1	3	3	2	3	4	3
実施例 2	0.025	0.1	3	3	3	2	3	2.8
実施例 3	0.025	1.0	2	2	3	2	3	2.4
実施例 4	0.025	0.1	3	3	3	3	3	3
実施例 5	0.1	4.0	2	2	3	2	2	2.2
実施例 6	0.4	2.0	2	1	2	1	2	1.6
比較例 1	0	0	5	4	5	4	5	4.6
比較例 2	0.025	0	3	4	4	3	4	3.6
比較例 3	0	0.1	4	4	4	5	5	4.4

【0050】

表 1 および表 2 中の抗菌剤および金属キレート剤の数値は、吸水性樹脂 100 重量部に対する量（重量部）を示す。

表 1 および表 2 から明らかなように、実施例 1～6 の吸水性樹脂組成物を用いた吸収体は、有機物が存在する場合でも、抗菌性金属の抗菌力を維持し、臭気の発生を抑制していることが分かる。

【0051】

【発明の効果】

本発明によれば、溶出型の抗菌剤を使用する場合において、有機物が存在しても、抗菌性金属の抗菌力を維持し、不快な臭気の発生を抑制することができる吸水性樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶出型の抗菌剤を使用する場合において、有機物が存在しても、抗菌性金属の抗菌力を維持し、不快な臭気の発生を抑制する吸水性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂と、抗菌性金属を担持した多孔性物質からなる抗菌剤と、金属キレート剤と、を含有することを特徴とする吸水性樹脂組成物。金属キレート剤としては、エチレンジアミン 4 酢酸、ジエチレントリアミン 5 酢酸、トリエチレンテトラミン 6 酢酸等のアミノカルボン酸系金属キレート剤が好適に用いられる。該吸水性樹脂組成物は、親水性繊維とで吸収体とすることができ、さらに、該吸収体を液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に保持して吸収性物品とすることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 6 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 9 5 6 6 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1

氏 名

住友精化株式会社